PCT WELTORGANISATION FOR GEISTIGES EIGENTUM INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWISSENS (PCT).

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/63038 C11D 3/386, 1/62, 7/32 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Dezember 1999 (09.12.99) (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03570 (81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, HU, JP, KR, PL, RU, SK, US. europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Mai 1999 (25.05.99) FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht (30) Prioritätsdaten: 198 24 687.0 3. Juni 1998 (03.06.98) DE Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL eintreffen. KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN (DE/DE): Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE). SPECKMANN, Horst-Dieter [DE/DE]; Eichenfeldstrasse 24a, D-40764 Langenfeld (DE), MAURER, Karl-Heinz [DE/DE]; Dechenstrasse 5, D-40699 Erkrath (DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Dusseldorf (DE).

- (54) Title: DETERGENTS CONTAINING AMYLASE AND ACETONITRILE
- (54) Bezeichnung: AMYLASE UND ACETONITRIL-DERIVATE ENTHALTENDE WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL
- (57) Abstract

The invention aims at improving the cleaning performance of detergents containing enzymes, especially in relation to starch-containing stains. This is substantially achieved in that the detergent contains or-amylase from Bacillus amyloliquefaciens and a compound having formula (I) RPRRN-CHECN X-, wherein R, R² and R² independently stand for an alky, alteryl or aryl group with I to 18 C atoms, whereby the groups R² and R² can also be part of a heterocycle comprising an N atom and optionally other heteroatoms and X is a charge-equalizing anion, in addition to other usual ingredients compatible with said constituents.

(57) Zusammenfassung

Die Reinigungsleistung enzymhaltiger Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere gegenüber stätschaltigen und geflichten Anschmutzungen, sollte verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen daufund, daß das Mittel or-Amblyase aus Bacillus amyloliquefacients und eine Verbindung gemäß Formel (I), RIFRRN-CHE/ON X-, in der R!, R! und R³ unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arlyzuppe mit Dis IB C-Atomen ist, wobei die Gruppen R³ und R³ auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls werthelteratione einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, neben üblichen mit derurtigen Bestandteilen verträtglichen Inhaltsstoffen enhält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finaland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgica	MĐ	Republik Moklau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL.	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	I.R	Liberia	SG	Sineanur		

Amylase und Acetonitril-Derivate enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft enzymhaltige Wasch- und Reinigungsmittel, die neben üblichen Bestandteilen eine Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens und bestimmte bleichaktivierende Wirkstoffe enthalten.

Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel. Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche die Tensidleistung durch den enzymatischen Abbau von auf dem Textil befindlichen Anschmutzungen unterstützen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Dabei kommt neben den die Proteinentfernung unterstützenden Proteasen und den fettspaltenden Lipasen den Amylasen besondere Bedeutung zu. Amylasen haben die Aufgabe, die Entfernung stärkehaltiger Anschmutzungen durch die katalytische Hydrolyse des Stärke-Polysaccharids zu erleichtern und werden zu diesem Zweck seit längerer Zeit in Reinigungsmitteln für Geschirr, aber auch in Waschmitteln zum Einsatz in der Textilwäsche eingesetzt. Zum weitaus überwiegenden Teil handelte es sich dabei bisher um eine thermostabile Amylase aus Bacillus licheniformis, die beispielsweise unter der Bezeichnung Termamyl® handelsüblich ist. In neuerer Zeit kommen in solchen Mitteln verstärkt gentechnisch veränderte Amylasen, das heißt mit im Vergleich zu natürlich vorkommenden Amylasen mit Hilfe gentechnologischer Methoden veränderter Aminosäuresequenz, zum Einsatz. Neben der Erhöhung ihrer Leistungsfähigkeit hat die gentechnische Modifikation von Amylasen im wesentlichen die Stabilitätserhöhung des Enzyms, insbesondere gegen den Angriff von Oxdationsmitteln, zum Ziel. Ein Ansatz zur Erreichung dieses Ziels, der in der internationalen Patentanmeldung WO 94/18314 vorgeschlagen wurde, besteht in der Entfernung besonders oxidationsanfälliger Aminosäuren,

wie Methionin, Tryptophan, Cystein oder Tyrosin, aus der Aminosäuresequenz der Amylase, oder deren Austausch durch andere, oxidationsstabilere Aminosäuren. Ein ähnliches Vorgehen wird auch in der internationalen Patentanmeldung WO 95/21247 vorgeschlagen, die empfiehlt, in der Amylase-Aminosäuresequenz mindestens ein Methionin durch eine Aminosäure, die weder Methionin noch Cystein ist, auszutauschen.

Wenngleich derartige gentechnische Modifikationen zwar zu einer verbesserten Amylasestabilität unter bestimmten Anwendungsbedingungen führen können, tragen sie aber nicht zur Erhöhung des Beitrags der Amylase an der Wasch- beziehungsweise Reinigungsleistung entsprechender Mittel bei, in denen die Amylase enthalten ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Kombination aus einer natürlich vorkommenden α-Amylase mit bestimmten bleichaktivierenden Wirkstoffen vom Typ der Acetonitril-Derivate zu unerwartetet synergistischen Leistungsverbesserungen führt, wenn man sie in Wasch- oder Reinigungsmitteln einsetzt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein amylasehaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel, das α -Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I,

$$R^1R^2R^3N^{\dagger}CH_2CN X^{\dagger}$$
 (I)

in der R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen R^2 und R^3 auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, neben üblichen mit derartigen Bestandteilen verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer entsprechenden Kombination zur Erhöhung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere gegenüber stärkehaltigen und/oder gefärbten, insbesondere teebasierten Anschmutzungen, bei deren Anwendung in insbesondere wäßrigen Wasch- und Reinigungslösungen, die eine Persauerstoffverbindung enthalten. Die Reinigungsleistung gegenüber gefärbten Anschmutzungen ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindenden Schmutz, das Bleichen

von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelösten Schmutz als auch das oxidative Zerstören von sich in der Waschflotte befindenden Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können. Auch beim Einsatz in Reinigungslösungen für harte Oberflächen wird unter diesem Begriff sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelösten Schmutz verstanden.

α-Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens ist seit langem, beispielsweise aus der USamerikanischen Patentschrift US 1 227 374, bekannt. Sie ist zum Beispiel unter der Bezeichnung Amylase BAN® im Handel erhältlich.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 0,001 mg bis 0,5 mg, insbesondere 0,02 mg bis 0,3 mg an amylolytischem Protein pro Gramm des gesamten Mittels. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem Bicinchonsäure-Verfahren (BCA-Verfahren, Pierce Chemical Co., Rockford, IL) oder dem Biuret-Verfahren (A.G. Gornall, C.S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem. 177, 751-766, 1948) bestimmt werden.

Die Herstellung von Verbindungen gemäß Formel I kann nach bekannten Verfahren oder in Anlehnung an diese erfolgen, wie sie zum Beispiel von Abraham in Progr. Phys. Org. Chem. 11 (1974), S. 1ff. oder von Arnett in J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), S. 5892ff veröffentlicht worden sind. Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I sind in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 464 880, EP 0 458 396 und EP 0 790 244 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 96/40661 und PCT/EP 97/06527 beschrieben worden.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel I, in denen R^2 und R^3 unter Einbeziehung des quaternären N-Atoms einen Morpholinium-Ring bilden. In diesen ist R^1 vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere eine Methylgruppe.

Zu den Anionen X gehören insbesondere die Halogenide wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Hydrogensulfat, Metho- und Ethosulfat, Chlorat, Perchlorat, und die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat. Bevorzugt ist der Einsatz von Verbindungen gemäß Formel I, in denen X Sulfat, Hydrogensulfat oder Methosulfat ist.

Ein Acetonitril-Derivat gemäß Formel I ist in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoffkombination im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen, zusätzliche Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, zusätzliche Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, Silberkorrosionsinhibitoren sowie

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein Tensid oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen.

Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungsund/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Olevlalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C12-C14-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C0-C11-Alkohole mit 7 EO, C13-C15-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C12-C18-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C12-C14-Alkohol mit 3 EO und C12-C18-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren werden üblicherweise extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C12-C18-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül sowie endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether. Besonders bevorzugt sind auch die hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole, wie sie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 300 305 beschrieben sind, sogenannte Hydroxymischether. Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G), eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der

Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl – die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann – zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II), in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht:

Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),

in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylenrest oder einen Arylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁵ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentammeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegen-

wart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkvlglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkvlkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,Ndihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon. Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte. daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur derartig "dimere", sondern auch entsprechend ...trimere" Tenside verstanden. Geeignete Gemini-Tenside beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-

Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO 95/19953, WO 95/19954 und WO 95/19955 beschrieben werden.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise Co-C13-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C12-C18-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht, Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C12-C18-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch α-Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α-sulfonierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-. Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α-Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester, Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der α-Sulfofettsäuren (MES). aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt. Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Als Alk(en)vlsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C12-C18-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der

C10-C20-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)vlsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C12-C16-Alkylsulfate und C12-C15-Alkylsulfate sowie C14-C15-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-amerikanischen Patentschriften US 3 234 258 oder US 5 075 041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C7-C71-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C9-C11-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C12-C18-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO. Zu den bevorzugten Anjontensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfohernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C8- bis C18-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside beziehungsweise die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht, Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-,

Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

Die anionischen Tenside, einschließlich der Seifen, können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, wohingegen Mittel zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur maschinellen Reinigung von Geschirr, niedrigere Tensidgehalte von bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% aufweisen.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1.1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate der europäischen Patentschrift EP 0 625 992 beziehungsweise der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 oder der europäischen Patentschrift EP 0 232 202, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättiger Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 3 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 30 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekül-

masse von 30 000 bis 100 000 auf. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew .- % beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C2-C9-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C3-C4-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C4-C8-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate, Alkalicarbonate und Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren

Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, Natriumhexametaphosphat. oligomeres sogenanntes Trinatriumphosphat mit Oligomerisjerungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen, Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, allein oder in Mischungen, beispielsweise in Form eines Co-Kristallisats aus den Zeolithen A und X (Vegobond® AX, ein Handelsprodukt der Condea Augusta S.p.A.), bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 μm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na2O:SiO2 von 1:2 bis 1:2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis Na2O:SiO2 von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na2SixO2x+1 'y H2O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 22, insbesondere 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 33 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline

Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ v H₂O) bevorzugt, wobei ß-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet. herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599. EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1.9 bis 3.5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Kristalline schichtförmige Silikate der oben angegebenen Formel (I) werden von der Fa. Clariant GmbH unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben, z.B. Na-SKS-1 (Na₂Si₂₂O₄₅xH₂O, Kenyait), Na-SKS-2 (Na₂Si₁₄O₂₉xH₂O, Magadiit), Na-SKS-3 (Na₂Si₈O₁₇xH₂O) oder (Na₂Si₄O₉xH₂O, Makatit). Von diesen eignen sich vor allem Na₂SKS-5 (α-Na₂Si₂O₅). Na-SKS-7 (B-Na₂Si₂O₅, Natrosilit), Na-SKS-9 (NaHSi₂O₅3H₂O), Na-SKS-10 (NaHSi₂O₅3H₂O, Kanemit), Na-SKS-11 (t-Na₂Si₂O₅) und Na-SKS-13 (NaHSi₂O₅). insbesondere aber Na-SKS-6 (δ-Na₂Si₂O₅). Einen Überblick über kristalline Schichtsilikate geben zum Beispiel die im "Hoechst High Chem Magazin 14/1993" auf den Seiten 33 - 38 und in "Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116 Jahrgang, Nr. 20/1990" auf den Seiten 805 - 808 veröffentlichten Artikel. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus kristallinem Schichtsilikat und Citrat, aus kristallinem Schichtsilikat und oben genannter (co-)nolymerer Polycarbonsäure, wie es zum Beispiel in der deutschen Patentanmeldung DE 198 19 187

beschrieben ist, oder aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 95/22592 beschrieben ist oder wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

Buildersubstanzen können in den erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls in Mengen bis zu 90 Gew.-% enthalten sein. Sie sind vorzugsweise in Mengen bis zu 75 Gew.-% enthalten. Erfindungsgemäße Waschmittel weisen Buildergehalte von insbesondere 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% auf. In erfindungsgemäßen Mitteln für die Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur maschinellen Reinigung von Geschirr, beträgt der Gehalt an Buildersubstanzen insbesondere 5 Gew.-% bis 88 Gew.-%, wobei in derartigen Mitteln vorzugsweise keine wasserunlöslichen Buildermaterialien eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr sind 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalicisilikat enthalten.

Als für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, zu denen Perborat, Percarbonat, Persilikat und/oder Persulfat wie Caroat gehören, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Falls ein erfindungsgemäßes Mittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt von 8 Gew.-% bis 25 Gew.-% vorhanden. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

Zusätzlich zu der bleichaktivierenden Verbindung gemäß Formel I können übliche unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltende Verbindungen, sogenannte

Bleichaktivatoren, eingesetzt werden. Als Bleichaktivatoren können insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine. insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT). acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanovlsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanovloder Isononanovloxybenzolsulfonat (nbzw. iso-NOBS). Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin. Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN). acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren können im üblichen Mengenbereich. vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten sein. Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine

und/oder bleichkatalysierende Übergangsmetallsalze oder -komplexe, insbesondere in Mengen von 0.001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% enthalten sein.

Als in den Mitteln zusätzlich zur erfindungswesentlichen Amylase verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Pullulanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Oxidasen, Laccasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Gegebenenfalls können auch andere als die erfindungswesentliche Amylase zusätzlich zu dieser vorhanden sein. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Bacillus lentus, Streptomyces griseus, Humicola lanuginosa, Humicola insolens, Pseudomonas pseudoalcaligenes, Pseudomonas cepacia oder Coprinus cinereus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. erfindungswesentliche Amylase und die gegebenenfalls zusätzlich verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0.2 Gew.-% bis 4 Gew.-%. enthalten. Falls das erfindungsgemäße Mittel Protease enthält, weist es vorzugsweise eine proteolytische Aktivität im Bereich von etwa 100 PE/g bis etwa 10 000 PE/g. insbesondere 300 PE/g bis 8000 PE/g auf. Falls mehrere Enzyme in dem erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden sollen, kann dies durch Einarbeitung der zwei oder mehreren separaten beziehungsweise in bekannter Weise separat konfektionierten Enzyme oder durch zwei oder mehrere gemeinsam in einem Granulat konfektionierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/00772 oder WO 96/00773 bekannt, durchgeführt werden.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, neben Wasser verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Mitteln

vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-% vorhanden.

Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schauminhibitoren, und optische Aufheller sowie Farb- und Duftstoffe. Um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskugeln sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure. Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium-oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Zu den für den Einsatz in erfindungsgemäßen Textilwaschmitteln in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinyl-imidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylpimidazol.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren

Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Erfindungsgemäße Textilwaschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Verfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C18-C24-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren. an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen Bistearylethylendiamid beyorzugt.

Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei die Enzyme und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform, die einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen können, geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile - gegebenenfalls ie einer Schicht - in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßkräften im Bereich von etwa 50 bis 100 kN, vorzugsweise bei 60 bis 70 kN verpreßt. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindesfens eine Schicht vorverpreßt wird. Dies wird vorzugsweise bei Preßkräften zwischen 5 und 20 kN, insbesondere bei 10 bis 15 kN durchgeführt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Bruch- und Biegefestigkeiten von normalerweise 100 bis 200 N, bevorzugt jedoch über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 g bis 50 g, insbesondere von 15 g bis 40 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet. Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf. Insbesondere die Größe von eckig oder quaderförmig gestalteten Tabletten, welche überwiegend über die Dosiervorrichtung beispielsweise der Geschirrspülmaschine eingebracht werden, ist abhängig von der Geometrie und dem Volumen dieser Dosiervorrichtung. Beispielhaft bevorzugte Ausführungsformen weisen eine Grundfläche von (20 bis 30 mm) x (34 bis 40 mm). inshesondere von 26x36 mm oder von 24x38 mm auf

Flüssige beziehungsweise pastöse erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel in Form von übliche Lösungsmittel enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Beispiele

Beispiel 1

Zur Bestimmung des Waschvermögens wurden mit standardisierten Testanschmutzungen verunreinigte Baumwollgewebe bei 40°C (Waschmitteldosierung 76 g: Wasserhärte Beladung 3,5 kg, Kurzprogramm) in einer Haushaltswaschmaschine (Miele® W 701) gewaschen. Dabei kam ein Waschmittel V1, das 0,25 Gew.-% nicht (Termamyl® 60T) erfindungsgemäßes Amylasegranulat 0.25 Gew.-% Proteasegranulats (Aktivität 200 000 PE/g) mit der Bacillus lentus-Protease und 18 Gew.-% Natriumperborat sowie 5 Gew.-% N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methosulfat enthielt, ein Waschmittel V2, das ansonsten gleich zusammengesetzt war, aber statt Termamyl® die proteingleiche Menge der gentechnisch veränderten Amylase Duramyl® enthielt, ein ansonsten wie V1 zusammengesetztes Waschmittel V3, das statt Termamyl® die proteingleiche Menge der gentechnisch veränderten Amylase Purafect® OxAm enthielt, ein ansonsten wie V1 zusammengesetztes Waschmittel V4, das statt Termamyl® die proteingleiche Menge der Pilzamylase Fungamyl® enthielt, und ein erfindungsgemäßes Waschmittel M1, das ansonsten wie V1 zusammengesetzt war, aber statt Termamyl® die proteingleiche Menge der Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens enthielt, zum Einsatz.

Die erfindungsgemäßen Mittel wiesen eine den eine andere Amylase enthaltenden Mitteln deutlich überlegene Waschleistung auf. Im wesentlichen gleiches gilt, wenn man im erfindungsgemäßen Mittel das Acetonitril-Derivat durch den konventionellen Bleichaktivator TAED ersetzte.

Beispiel 2

Reinigungsmittel (V5 bzw. V6) für die maschinelle Reinigung von Geschirr, enthaltend 55 Gew.-% Natriumtripolyphosphat (berechnet als wasserfrei), 4 Gew.-% amorphes Natriumdisilikat (berechnet als wasserfrei), 22 Gew.-% Natriumcarbonat, 9 Gew.-% Natriumperborat, 2 Gew.-% N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methosulfat, 2 Gew.-% nichtionisches Tensid sowie 1 Gew.-% bzw. 2 Gew.-% Amylase-Granulat

(Termamyl® 60T) und 1,4 Gew.-% eines Proteasegranulats (Aktivität 200 000 PE/g) mit der Bacillus lentus-Protease (Rest auf 100 Gew.-% Wasser, Parfüm und Farbstoff), Mittel (V7 bzw. V8), die ansonsten wie V5 bzw. V6 zusammengesetzt waren, aber statt Termamyl® proteingleiche Mengen an Duramyl® enthielten, sowie Mittel gemäß der Erfindung (M3 bzw. M4), die ansonsten wie V5 bzw. V6 zusammengesetzt waren, aber statt Termamyl® proteingleiche Mengen an Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens enthielten, wurden wie nachfolgend angegeben getestet:

In einer Geschirrspülmaschine Miele® G 575 (Dosierungen von jeweils 20 g des zu testenden Mittels im Universalprogramm, Wasserhärte 14-16 °dH, Betriebstemperatur 55 °C) wurden jeweils 6 mit standardisierten Stärkeanschmutzungen oder bleichbaren Anschmutzungen versehene Teller gespült und der verbleibene Rückstand der Anschmutzung gravimetrisch bestimmt und in Relation zum Ausgangswert vor dem Spülen (=100 %) gesetzt. Die erfindungsgemäßen Mittel waren den nicht erfindungsgemäßen Mitteln in der Reinigungsleistung signifikant überlegen. Im wesentlichen gleiches gilt, wenn man im erfindungsgemäßen Mittel das Acetonitril-Derivat durch den konventionellen Bleichaktivator TAED ersetzte.

Patentansprüche

Amylasehaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es αAmylase aus Bacillus amyloliquefaciens und mindestens eine Verbindung der
allgemeinen Formel I,

$$R^1R^2R^3N^+CH_2CN X^-$$
 (I)

in der R¹, R² und R³ unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen R² und R³ auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heterotatome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, neben üblichen mit derartigen Bestandteilen verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

- Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Amylase in Mengen von 0,001 mg bis 0.5 mg, insbesondere 0,02 mg bis 0,3 mg pro Gramm des gesamten Mittels enthält.
- Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung gemäß Formel I R² und R³ unter Einbeziehung des quaternären N-Atoms einen Morpholinium-Ring bilden.
- Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung gemäß Formel I R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere eine Methylgruppe ist.
- 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung gemäß Formel I das ladungsausgleichende Anion X aus den Halogeniden, wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Hydrogensulfat, Metho- und Ethosulfat, Chlorat, Perchlorat und den Anionen von Carbonsäuren, wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat, ausgewählt wird.
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung gemäß Formel I das ladungsausgleichende Anion X Sulfat, Hydrogensulfat oder Methosulfat ist.

 Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I enthält.

- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 25 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis enthält.
- Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat und Alkalipercarbonat sowie deren Gemische enthält.
- 10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den Verbindungen gemäß Formel I 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren abspaltende Verbindungen anwesend sind.
- 11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu der Verbindung gemäß Formel I bleichkatalysierende Übergangsmetallsalze oder komplexe, insbesondere in Mengen von 0,001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, anwesend sind.
- Verwendung einer Kombination aus α-Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens und einer Verbindung gemäß Formel I,

$$R^{1}R^{2}R^{3}N^{+}CH_{2}CN X^{-}$$
 (I)

in der \mathbb{R}^1 , \mathbb{R}^2 und \mathbb{R}^3 unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit I bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen \mathbb{R}^2 und \mathbb{R}^3 auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, zur Erhöhung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln bei deren Anwendung in insbesondere wäßrigen Wasch- und Reinigungslösungen, die Persauerstoffverbindung enthalten.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsleistung gegenüber stärkehaltigen und/oder gefärbten, insbesondere teebasierten Anschmutzungen erhöht wird.

Interr nal Application No PCT/EP 99/03570

A. CLASSIFICATION OF:	CUD IEAT MATTED		
IPC 6 C11D3/	386 C11D	1/62	C11D7/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ²	Citation of document, with indication, where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
Х	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 302 (C-616), 12 July 1989 (1989-07-12) 8 JP 01 090296 A (KAO CORP), 6 April 1989 (1989-04-06) abstract	1,5,12
А	W0 94 18314 A (GENENCOR INT. INC.) 18 August 1994 (1994-08-18) cited in the application page 3, paragraph 2 page 5, paragraph 3 -page 6, paragraph 1	1,9,12
А	EP 0 790 244 A (HOECHST AG) 20 August 1997 (1997-08-20) cited in the application page 2, line 38 -page 3, line 6 page 4, line 52 -page 5, line 11	1,10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent tamily members are listed in annex.

Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in contlict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-ments, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "8" document member of the same patent family

Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search

29 September 1999

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016

13/10/1999 Authorized officer

Ketterer, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Name and mailing address of the ISA

Interr nal Application No PCT/EP 99/03570

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. WO 96 40661 A (CLOROX CO.) 1.5.9 19 December 1996 (1996-12-19) cited in the application page 7, line 1 -page 10, line 24 page 21, line 34 -page 22, line 4 Α WO 97 43388 A (SCHEIBEL JEFFREY JOHN; ASANO 1.12 KAORI : PROCTER & GAMBLE (US)) 20 November 1997 (1997-11-20) page 7, line 35 -page 8, line 1 Α EP 0 464 880 A (UNILEVER NV; UNILEVER PLC) 1,5,9 8 January 1992 (1992-01-08) cited in the application page 4, line 10 - line 39 page 9, line 23

1

formation on patent family members

Interr nal Application No PCT/EP 99/03570

						PC1/EP	99/035/0
	tent document in search report		Publication date	8	Patent family member(s)		Publication date
JP	01090296	Α	06-04-1989	NONE			
	9418314	A	18-08-1994	AT AU AU BR CN CZ DE EP EP ES FI HUP NO NZ PL	1752 6828 62392 94057 11181 95020 694156 694156 08675 21267 729 85064 9537 729 85064 9531 2626 3103 58245	63 B 94 A 20 A 72 A 557 A 559 D 559 D 78 A 43 T 97 A 43 T 47 A 43 A 43 A 43 A 43 A	15-01-1999 23-10-1997 29-08-1994 28-11-1995 06-03-1996 13-12-1999 17-06-1999 03-01-1996 30-09-1998 01-04-1999 10-08-1995 28-06-1996 28-09-1998 28-09-1998 25-03-1998 11-12-1995 20-01-1998
				US	58495		15-12-1998
EP	790244	Α	20-08-1997	DE BR JP	196055 97009 93160	84 A	21-08-1997 01-09-1998 09-12-1997
WO	9640661	Α	19-12-1996	US AU AU BR CA CN CZ EP HU JP PL TR US US US	59727 96064 21969 11581 97006 07751 98006 105037 3185	78 B 96 A 41 A 02 A 25 A 227 A 42 A 83 T 29 A 115 A	14-04-1998 15-07-1999 30-12-1996 30-03-1999 19-12-1996 27-08-1997 28-05-1997 28-07-1998 07-04-1998 23-06-1997 21-12-1996 02-03-1998 30-03-1999 11-08-1998 29-09-1998
WO	9743388	A	20-11-1997	CA CA CA CZ CZ EP EP EP EP EP	22550 22550 22550 22555 98037 98037 99063 09064 09186 09126 09063	005 A 006 A 011 A 094 A 177 A 18 A 092 A 003 A 033 A 086 A 0882 A	27-11-1997 20-11-1997 20-11-1997 27-11-1997 20-11-1997 14-04-1999 07-04-1999 07-04-1999 07-04-1999 06-05-1999 06-05-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

ormation on patent family members

Interr nal Application No PCT/EP 99/03570

Patent document cited in search repo	rt	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9743388	A		EP EP GB WO WO WO	0906385 A 0906386 A 0906405 A 2317390 A 9744417 A 9744425 A 9744431 A	07-04-1999 07-04-1999 07-04-1999 25-03-1998 27-11-1997 27-11-1997 27-11-1997
			WO WO WO WO WO	9744419 A 9744432 A 9744433 A 9743394 A 9743366 A 9743367 A	27-11-1997 27-11-1997 27-11-1997 20-11-1997 20-11-1997 20-11-1997
EP 464880	A	08-01-1992	AU AU CA DE IN JP JP KR US	635842 B 7731991 A 2043210 A 69105836 D 172906 A 4253947 A 8032672 B 9502601 B 5281361 A	01-04-1993 05-12-1991 01-12-1991 26-01-1995 01-01-1994 09-09-1992 29-03-1996 23-03-1995 25-01-1994

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

naies Aktenzeichen PCT/EP 99/03570

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C11D3/386 C11D1/62 C11D7/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GERIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Rechercharte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Becharche konsultierte elektronische Derenhank (Name der Detenhank und extl. verwendete Suchhanriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
х	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 302 (c-616), 12. Juli 1989 (1989-07-12) & JP 01 090296 A (KAO CORP), 6. April 1989 (1989-04-06) Zusammenfassung	1,5,12
А	W0 94 18314 A (GENENCOR INT. INC.) 18. August 1994 (1994-08-18) 1n der Anmeldung erwähnt Seite 3, Absatz 2 Seite 5, Absatz 3 -Seite 6, Absatz 1	1,9,12
А	EP 0 790 244 A (HOECHST AG) 20. August 1997 (1997-08-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 38 -Seite 3, Zeile 6 Seite 4, Zeile 52 -Seite 5, Zeile 11	1,10

X	Wettere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
"A" V	ondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : eroffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der

"E" alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veroffentlicht worden ist

Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden.

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Priontäteanspruch zweitelbalt er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer andere im Rechercherbehoritig genannten Veröffentlichung belegt werden "v soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angege ausgeführt)

Veroffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindur kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehrenn anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einer Sachmann naheiligend ist.

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die ver dem Internationalen Anmeddedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritatsdatum veröffentlicht worden ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recharche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29. September 1999

13/10/1999 Bevollmächtigter Bediensteter

X Siehe Anhang Patentfamilie

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.

Ketterer. M

Fax: (+31-70) 340-3016 Formbiatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Interr viales Aktenzeichen PCT/EP 99/03570

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. WO 96 40661 A (CLOROX CO.) 1,5,9 19. Dezember 1996 (1996-12-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 1 -Seite 10, Zeile 24 Seite 21, Zeile 34 -Seite 22, Zeile 4 Α WO 97 43388 A (SCHEIBEL JEFFREY JOHN: ASANO 1,12 KAORI : PROCTER & GAMBLE (US)) 20. November 1997 (1997-11-20) Seite 7, Zeile 35 -Seite 8, Zeile 1 EP 0 464 880 A (UNILEVER NV: UNILEVER PLC) 1.5,9 Α 8. Januar 1992 (1992-01-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 10 - Zeile 39 Seite 9, Zeile 23

1

Angaben zu Veröffentlichur. , die zur selben Patentfamilie gehören

Intern hales Aktenzeichen
PCT/EP 99/03570

			-			PCT/EP 99/03570		
	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung		
JP 010	JP 01090296 A		06-04-1989	KEINE				
WO 941	8314	А	18-08-1994	AT AU AU BR CN CZ DE EP EP EN HU JP NO NZ PL US US	6828 62392 94057 11181 95020 694156 694156 06895 08675 21267 9537 75064 9531 2626	20 A 72 A 557 A 559 D 559 T 889 A 04 A 797 A 920 A 191 T 47 A 623 A 623 A	15-01-1999 23-10-1997 29-08-1994 28-11-1995 06-03-1996 13-12-1995 11-02-1999 03-01-1999 03-01-1998 01-04-1999 10-08-1995 28-06-1996 16-07-1996 28-09-1995 25-03-1998 11-12-1995 20-10-1998	
EP 790	0244	A	20-08-1997	DE BR JP	196055 97009 93160	84 A	21-08-1997 01-09-1998 09-12-1997	
WO 964	40661	A	19-12-1996	US AU AU BR CA CN CZ EP HU JP PL TR US US US	57393 7075 59727 96064 21969 11581 97006 07751 98006 105037 3188 9610 58773 57414 58884 57922 58142	578 B 796 A 141 A 1025 A 1025 A 1027 A 1027 A 1029 A 1039 A 1	14-04-1993 15-07-1999 30-12-1996 30-09-1997 19-12-1996 27-08-1997 16-07-1997 28-05-1997 28-07-1998 23-06-1997 21-12-1996 02-03-1999 21-04-1998 30-03-1999 11-08-1998	
WO 974	43388	A	20-11-1997	CA CA CA CA CZ CZ EP EP EP EP EP	09064 09188 09126 09063	005 A 006 A 011 A 594 A 717 A 718 A 392 A 403 A 333 A 586 A 382 A	27-11-1997 20-11-1997 20-11-1997 20-11-1997 27-11-1997 20-11-1997 14-04-1999 07-04-1999 07-04-1999 02-06-1999 06-05-1999 07-04-1999 06-05-1999 04-04-1999	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

Angaben zu Veroffenttichur., ", die zur selben Patentfamilie gehören

Intern value Aktenzeichen PCT/EP 99/03570

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9743388 A		EP 0906385 A EP 0906386 A EP 0906305 A WO 9744417 A WO 9744425 A WO 9744418 A WO 9744419 A WO 974443 A WO 974432 A WO 9743366 A WO 9743366 A WO 9743367 A	07-04-1999 07-04-1999 07-04-1999 07-04-1999 27-11-1997 27-11-1997 27-11-1997 27-11-1997 27-11-1997 27-11-1997 20-11-1997 20-11-1997 20-11-1997 20-11-1997
EP 464880 A	08-01-1992	AU 635842 B AU 7731991 A CA 2043210 A DE 69105836 D IN 172906 A JP 4253947 A JP 8032672 B KR 9502601 B US 5281361 A	01-04-1993 05-12-1991 01-12-1991 26-01-1995 01-01-1994 09-09-1992 29-03-1996 23-03-1995 25-01-1994

Formbiatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)